

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06106061 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 04 . 94**

(51) Int. Cl.

B01J 23/88
C10G 45/08

(21) Application number: **04282292**

(22) Date of filing: **29 . 09 . 92**

(71) Applicant: **CHIYODA CORP**

(72) Inventor: **NISHIJIMA HIROAKI**
NAKADA SHINICHI
TAKATSUKA TORU

(54) **HYDROGENATION CATALYST FOR DEEP
DESULFURIZATION OF GAS OIL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the catalyst which maintains high activity and enables stably and continuously the deep hydrogenation desulfurization treatment of light oil.

CONSTITUTION: About 5 to 20wt.% Mo is deposited on

the basis of the catalyst weight as the hydrogenation catalyst metal on an alumina/titania carrier prep'd. by vapor deposition of titania on γ -alumina by a chemical vapor deposition method using a titanium comp'd. Further, respectively about 2 to 6wt.% Co and/or Ni is deposited thereon.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-106061

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/88	M	8017-4G		
C 1 0 G 45/08	A	2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-282292

(22)出願日 平成 4 年(1992) 9 月29日

(71)出願人 000003285

千代田化工建設株式会社
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央 2 丁目12番
1 号

(72)発明者 西島 裕明

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1 号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 中田 真一

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1 号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 高塚 透

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1 号 千代田化工建設株式会社内

(74)代理人 弁理士 赤野 牧子 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 軽油の深度脱硫用水素化触媒

(57)【要約】

【目的】 高活性を維持し安定して連続的に軽油の深度水素化脱硫処理可能とする触媒の提供。

【構成】 チタン化合物を用い化学蒸着法にてγ-アルミナにチタニアを蒸着して調製されるアルミナ/チタニア担体に、水素化触媒金属としてMoが担持されると共に、更に、Co及び/またはNiが担持されてなることを特徴とする軽油の深度脱硫用水素化触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン化合物を用い化学蒸着法にてγ-アルミナにチタニアを蒸着して調製されるアルミナ/チタニア担体に、水素化触媒金属としてMoが担持されると共に、更に、Co及び/またはNiが担持されてなることを特徴とする軽油の深度脱硫用水素化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、軽油の含有硫黄を極度に低減させるための水素化触媒に関し、更に詳しくは、アルミナ担体上にチタニア及び触媒金属を共存させてなる軽油の深度脱硫用水素化触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境汚染問題が地球規模で見直されており、自動車排ガス、特に、軽油を用いるディーゼルエンジン排ガスに対する規制を、強化の方向で実施することが既に予定されている。従来、軽油は、通常、硫黄含有量が0.5重量%程度に脱硫されていたのに対し、最近では、0.05重量%まで硫黄含有量を減少させるいわゆる深度脱硫の要求が高まっている。

【0003】 重油、軽油等の炭化水素の水素化脱硫触媒の多くは、アルミナ担体上にモリブデン(Mo)、タングステン(W)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)等を担持させているものであり、従来から各種の触媒が用いられると共に、更に高活性触媒として多くの提案もなされている。例えば、特開平3-275143号公報には、アルミナ担体にシリカ及びチタニアを配合させ、酸性点を形成した担体により水素化高活性を得ることが提案されている。また、日本工業新聞社発行「PPM」1992年9月号には、アルミナ担体上にチタニアをCVD法で蒸着させ、更に、水素化金属としてMoを担持させた触媒が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 発明者らは、上記現況に鑑み環境汚染防止の立場から、軽油の深度水素化脱硫のための高活性、且つ、高寿命の触媒を見出すべく研究開発を進め、上記提案のチタニア蒸着アルミナ担体触媒について確認した結果、優れた活性を有するものの工業上適用するには、活性と安定性に問題があることを知見した。本発明は、上記知見に基づき、チタニア蒸着アルミナ担体触媒をより工業上実用性の高い軽油の深度水素化脱硫触媒として得ることを目的とする。即ち、上記提案のチタニア蒸着アルミナ担体触媒に比し、軽油を、高活性を維持し安定して連続的に深度水素化脱硫処理可能とする触媒の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、チタン化合物を用い化学蒸着法にてγ-アルミナにチタニアを蒸着して調製されるアルミナ/チタニア担体に、水素化触媒金属としてMoが担持されると共に、更に、Co及

び/またはNiが担持されてなることを特徴とする軽油の深度脱硫用水素化触媒が提供される。

【0006】

【作用】 本発明は上記のように構成され、比表面積の大きなアルミナ担体表面上に水素化金属の分散性に優れ、活性能を向上させるチタニアを析出させて担体とし、且つ、触媒金属として、Moと共に、Co及び/またはNiが担持されることにより、軽油の水素化脱硫反応における触媒活性が長期間にわたり向上し、維持される。

10 【0007】 本発明のアルミナ/チタニア担体におけるアルミナは、通常炭化水素の水素化脱硫で用いられるγ-アルミナを用いることができる。本発明で用いるγ-アルミナの比表面積は、230~450m²/g、好ましくは250m²/g以上であって、通常、250~350m²/gのものが用いられる。アルミナの比表面積が200m²/g未満では、長期間安定して軽油の水素化脱硫活性を高く維持することができない。また、400m²/gを超えた場合は触媒としての強度が低下するため、好ましくない。

20 【0008】 本発明におけるアルミナ/チタニア担体の形成は、例えば、上記アルミナ上に四塩化チタン、チタニウムテトラエトキシド等のチタン化合物を用いて化学蒸着法(CVD法)にて、チタニア粒子を層状に析出させて行うことができる。上記アルミナ表面上に化学蒸着により析出されるチタニアは、アルミナ表面のアルミナ水酸基との相互作用により析出、保持される。このチタニアは、例えば、X線光電子分光法や赤外分光法等の分析手段により、アルミナ表面に蒸着析出していることが確認することができる。また、上記のようにして形成されるアルミナ/チタニア担体は、チタニア保持量により上記のアルミナの比表面積より減少する。本発明においては、チタニア保持後の比表面積が約200~400m²/gとなるように、チタニアを析出させるのが好ましい。チタニア保持量は、通常、触媒重量基準で約2~25重量%が好ましい。2重量%未満であるとチタニア保持の金属分散性の向上等が十分でなく、また、25重量%を超える場合はチタニア層が過剰となり、表面積の低下を招き好ましくない。

40 【0009】 本発明の触媒において、水素化触媒金属として、Moを触媒重量基準で約5~20重量%、Co及び/またはNiをそれぞれ触媒重量基準で約2~6重量%含有させるのが好ましい。本発明の触媒においては、触媒金属としてMoの他に、Co及びNiのいずれか、または、双方を含有させることにより、Moの成分のみが担持された触媒に比し、軽油の水素化脱硫処理において脱硫活性が向上し、触媒活性の低下が抑制され、触媒寿命が長くなり、軽油の深度脱硫の好適となる。Moの含有量が、5重量%未満であると触媒活性が十分でなく、また20重量%を超えるとMoの分散状態が低下し、活性の向上が認められない。また、Co及び/また

はNiの含有量が2重量%未満であると、長期間にわたる触媒活性の向上が十分発揮されず、6重量%を超えると活性の向上が認められない。

【0010】本発明において、アルミナ/チタニア担体への上記の触媒金属を担持する方法は、従来公知の担持方法を適宜選択して適用することができ、特に制限されるものでない。通常、各触媒金属成分の水溶性化合物の水溶液を用いて、上記担体に含浸担持させることができる。上記触媒金属を担持させたアルミナ/チタニア担体は、従来の水素化触媒と同様にして、乾燥、焼成処理、

予備硫化等の処理をして触媒を形成することができる。【0011】本発明の軽油の深度水素化脱硫処理は、通常の水素化脱硫処理とほぼ同様であって、反応温度250~400℃、反応圧力20~100kg/m²G、水素/油比50~300Nm³/kl、液空間速度0.2~5.0/時で処理することができる。例えば、上記した本発明の触媒を充填した触媒床を有する充填塔において、軽油と水素とを上記範囲の条件下にて接触処理して行うことができる。本発明の触媒を用いて水素化脱硫処理される軽油は、一般に、比重0.83~0.89(d15/4℃)であって、約200~400℃の範囲に全留分の70容量%以上が含まれる軽油留分である。この軽油留分中には、通常、約1.00~2.00重量%の硫黄分が含有され、本発明の深度水素化脱硫処理により、含有硫黄分は約0.05重量%以下に除去されることができる。

【0012】

【実施例】本発明について実施例に基づき、更に詳細に説明する。但し、本発明は、下記の実施例に制限されるものでない。

実施例1~5

(アルミナ/チタニア担体の調製法) 500℃で焼成後*

*の比表面積が約330m²/gのγ-アルミナ表面上に、CVD法にてチタニアを表1に示した各所定量を析出させ、表面に選択的にチタニアを保持したアルミナ/チタニア担体を形成した。CVD法は、上記のγ-アルミナ100ccを充填し、200℃に保持したCVD処理容器内に、窒素ガスをキャリアガスに用い0℃に保温された四塩化チタンを送入して行った。チタニアの析出量は、四塩化炭素の蒸着とそれに続く水蒸気での加水分解を繰返すことにより、所定量に調節した。その後、500℃、酸素雰囲気下にて焼成した。得られた各アルミナ/チタニア担体について、簡易BET表面積測定装置(柴田化学(株)製)を用いて、比表面積を測定した。それらの結果を表1に示した。

【0013】上記のようにして、得られた各アルミナ/チタニア担体に、触媒基準で酸化モリブデン(MoO₃)が12重量%となるように、パラモリブデン酸アンモニウム水溶液を含浸させた(触媒A)。また、別途各アルミナ/チタニア担体に、触媒基準でMoO₃が12重量%、酸化コバルト(CoO)が4重量%となるように、パラモリブデン酸アンモニウム及び硝酸コバルトを含有するアンモニア性水溶液を含浸させた(触媒B)。更に、実施例2、4及び5における各担体に、触媒基準でMoO₃が12重量%、酸化ニッケル(NiO)が4重量%となるように、パラモリブデン酸アンモニウム及び硝酸ニッケルを含有する水溶液を含浸させた(触媒C)。上記のようにして各金属成分を含浸させた各アルミナ/チタニア担体は、更に、200℃で6時間乾燥後、次いで500℃で3時間、酸素雰囲気下で焼成して各金属成分を担持したそれぞれの各水素化触媒A、B及びCを得た。

【0014】

【表1】

		析出 TiO ₂ 量 (重量%)	調製担体 比表面積 (m ² /g)	水素化脱硫処理相対活性		
				触媒 A	触媒 B	触媒 C
実施例	1	4. 6	3 1 2	1. 4 4	1. 5 2	—
	2	8. 3	3 0 3	1. 7 6	1. 8 8	1. 8 3
	3	1 5. 1	2 8 5	1. 2 3	1. 4 3	—
	4	2 1. 2	2 6 9	1. 5 5	1. 7 2	1. 6 9
	5	2 1. 5	2 6 8	1. 5 5	2. 5 0	2. 4 3
比較例	1	0	3 3 0	1. 0	1. 2 1	1. 2 0
	2	1 5. 0 *		—	0. 6 6	—

* 含浸法により含有させた。

【0015】上記で得られた各触媒を用い、比重0. 8606 (d15/4℃)、粘度7. 289 (Cp) で、硫黄含有量が1. 48重量%であり、表2に示した蒸留性状を有する軽油を、各触媒を30cc充填した触媒床を備えた反応器で、反応温度300℃、圧力30kg/cm² G、液空間速度1. 5/時、水素/油比250Nm³/klの反応条件下で水素化脱硫処理した。反応開 *

* 始後の50時間後の処理油の硫黄含有量を測定した。測定した各硫黄含有量について、後記する比較例1におけるチタニアを析出することなくγ-アルミナのみを担体とし、触媒金属としてMo成分のみを担持して調製した水素化触媒（触媒A）における脱硫速度定数を1. 0とし、相対活性として表1に示した。

【0016】

【表2】

留出比率 (重量%)	留出温度 (℃)	留出比率 (重量%)	留出温度 (℃)	留出比率 (重量%)	留出温度 (℃)
初期留出	232.0	40	313.0	90	357.0
5	272.0	50	320.0	95	365.0
10	284.0	60	327.0	100	371.0
20	295.0	70	335.0		
30	305.0	80	344.0		

【0017】比較例1

実施例1に用いたγ-アルミナを担体として、実施例2と同様にして、触媒金属の各Mo、Mo及びCo、Mo及びNi成分を担持させて各触媒A、B及びCを調製した。得られた各触媒を用い、実施例1と同様に軽油を水素化脱硫処理し、50時間後の処理流出油の硫黄含有量を測定した。硫黄含有量の測定結果に基づき、触媒Aの脱硫速度定数を算出し、その値を1とし、残りの触媒B及びCの相対活性を表1に示した。

【0018】比較例2

実施例1に用いたγ-アルミナに四塩化チタンを担体基準で15重量%となるように含浸担持させた後、更に、実施例1と同様にして触媒金属Mo及びCo成分を含浸担持して、水素化触媒Bを得た。得られた水素化触媒Bを用い、実施例1と同様にの処理流出油の硫黄含有量を測定し、実施例1と同様にして相対活性として、その結果を表1に示した。

【0019】上記の実施例及び比較例により明らかなように、本発明のチタニアを表面に選択的に析出させた大*

* 比表面積を有するアルミナ/チタニア担体を用い、触媒金属としてMo成分と、CoまたはNi成分の2成分を担持させた触媒は、水素化脱硫における相対活性が、Mo成分のみ担持の触媒に比して約15~20%向上し、長期間にわたり高水素化能を維持可能であることが分かる。一方、チタニアを析出しないアルミナ担体では、2成分担持触媒の相対活性が多少向上するものの、本発明の触媒程の著しいものでなく、また、チタニアを含浸担持させたアルミナ担体を用いた触媒では、却って低下することが分かる。

【0020】

【発明の効果】本発明の軽油の深度水素化脱硫用触媒は、水素化能の向上が著しく、長期間安定した脱硫活性を有するため、近年、特に、環境問題等によりその含有硫黄分を極少量にすることが要請されているディーゼルエンジンに用いられる軽油を連続的に高脱硫率で水素化脱硫処理することができ、実用性に富み工業的实施に好適である。